

Process for the prevention of the caking of powdery coarse-grained substances or mixtures, in particular dung-salts or mixed fertilizers by admixing little amounts of finely distributed silicic acid, characterized in that said substances are mixed intimately with silicic acid with foam structure which is obtained from the reaction of silicon tetrafluoride or gases containing silicon tetrafluoride with water or salt solutions, in an amount of less than 1 %, in particular of from 0.01 to 0.1 %.

DEUTSCHES REICH

Dr. Hofbeck  
Car. Ind. Eigendom  
11. MEI 1942



AUSGEGEBEN AM  
14. JANUAR 1942

REICHSPATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr 716 169

KLASSE 16 GRUPPE 6

S 127994 IVb/16



Dr. Georg Alaschewski und Dr. Bernhard Schätzel  
in Saarau, Kr. Schweidnitz,  
sind als Erfinder genannt worden.



Silesia, Verein chemischer Fabriken in Saarau, Kr. Schweidnitz

Verfahren zur Verhinderung des Zusammenbackens von pulverförmigen oder körnigen Stoffen  
oder Stoffgemengen, insbesondere Düngesalzen oder Mischdüngern

Patentiert im Deutschen Reich vom 10. Juli 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Dezember 1941

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Es ist eine in der Technik sehr bekannte Erscheinung, daß pulverförmige oder körnige Massen, insbesondere Salze, Düngesalze, Mischdünger usw., im Laufe der Lagerung zu festen Massen zusammenbacken. Dieses Zusammenbacken kann in vielen Fällen so weit gehen, daß Massen von steinartiger Beschaffenheit erhalten werden, deren Abbau vom Lagerort die Inanspruchnahme von maschinellen Vorrichtungen erfordert. Die so abgebauten Salzmassen müssen anschließend einer nochmaligen Feinzerkleinerung unterzogen werden. Man hat bereits auf verschiedensten Wegen versucht, dieses Zusammenbacken bzw. Festwerden von pulver- oder staubförmigen Stoffen bei der Lagerung zu

verhindern. So ist vorgeschlagen worden durch Verkleinerung der Oberfläche der Stoffe, z. B. durch Körnung, das Zusammenwachsen der einzelnen Teilchen bei der Lagerung zu verhindern. Ebenso hat man versucht, durch Zusatz von Ölen oder anderen organischen Stoffen mit hohen Siedepunkten die Streufähigkeit und Lagerbeständigkeit von staub- oder pulverförmigen Stoffen oder Stoffgemengen zu verbessern.

Schließlich ist auch schon vorgeschlagen worden, das unerwünschte Zusammenbacken von Salzen o. dgl. durch Zusatz von verschiedenen festen Stoffen, insbesondere von Kieselsäure in Form von Quarz, Kieselgur oder von Silicaten, zu verhüten.

dern, wobei es sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat, als Zusatzstoff aus poröser Kieselsäure bestehende oder poröse Kieselsäure enthaltende Massen zu verwenden. Die in Betracht kommenden Mengen des letzteren Zusatzstoffes betragen etwa 1 bis 3%, bezogen auf das den Zusatz erhaltende Material.

Es wurde nun gefunden, daß die durch Umsetzung von Siliciumtetrafluorid oder dieses enthaltenden Gasen mit Wasser oder Salzlösungen gewonnene Kieselsäure mit Schaumstruktur, welche sich durch ein ungewöhnlich leichtes Schüttgewicht auszeichnet, in ganz besonderem Grade für die Verwendung als Zusatzstoff zu solchen pulverförmigen oder körnigen Stoffen, insbesondere Düngesalzen oder Mischdüngungen, geeignet ist, die an sich die Neigung zum Zusammenbacken besitzen. Eine derartige Kieselsäure läßt sich beispielsweise aus den bei der Herstellung von Superphosphat entweichenden Abgasen gewinnen.

In bezug auf den Verteilungsgrad (Dispersität) stellt diese aus Siliciumtetrafluorid und Wasser gewonnene Form der Kieselsäure einen besonderen Körper dar, der sich von allen anderen Modifikationen der Kieselsäure wesentlich unterscheidet. So geht z. B. aus der Arbeit von C. A. Jacobson in J. Phys. Chem. 40, 413 bis 418, März 1936, hervor, daß es sich bei dem aus Siliciumtetrafluorid und Wasser hergestellten Stoff um eine Kieselsäure mit Schaumstruktur handelt, welcher chemisch eine besondere Ringstruktur zuschreiben ist. Diese Modifikation unterscheidet sich z. B. von Kieselgur schon mikroskopisch durch verschiedenes Litergewicht. Das Litergewicht der Kieselsäure aus Siliciumtetrafluorid beträgt 40 bis 60 g, während das Litergewicht von Kieselgur 700 bis 800 g beträgt. Dieser besonderen Struktur entspricht auch die vorzügliche Wirkung der beanspruchten Kieselsäure gegen das Zusammenbacken von Stoffen.

Dieser Vorschlag ist bisher noch nicht gemacht worden. Durch ihn wird einerseits für ein beispielsweise in großen Mengen bei der Herstellung von Superphosphat und Phosphorsäure anfallendes Produkt eine wertvolle Verwendungsmöglichkeit geschaffen und andererseits dadurch eine wirksame Verbesserung einer großen Anzahl wichtiger technischer Erzeugnisse, die, wie z. B. Düngesalze, in der Praxis aus bekannten Gründen in zum Teil außerordentlich großen Mengen viele Monate lang gelagert werden müssen, ermöglicht, so daß demnach eine wertvolle Bereicherung der einschlägigen Technik erreicht wird.

Eine solche Kieselsäure ist imstande, schon bei den ganz geringen Zusatzmengen von

0,01 bis 0,1% die Lagerfähigkeit der damit vermischten Stoffe bzw. Stoffgemenge ohne jegliches Zusammenbacken sicherzustellen, so daß diese Stoffe ohne Zerkleinerungsmaßnahmen unmittelbar vom Lager abgebaut werden können und ohne weiteres eine ausgezeichnete Streufähigkeit, Lagerbeständigkeit und Rieselfähigkeit aufweisen. Ein derartiger Erfolg läßt sich mit den bisher vorgeschlagenen porösen Zusatzstoffen, insbesondere auch mit den bisher vorgeschlagenen Formen der Kieselsäure oder des Quarzpulvers und unter Verwendung so geringer Zusatzmengen nicht entfernt erzielen; denn nach dem bisherigen Stand der Technik galt als untere Grenze der wirksamen Menge 1% Kieselsäure, während die zur Verhinderung des Zusammenbackens von Salzen o. dgl. notwendige Menge von Kieselsäure mit Schaumstruktur nach vorliegender Erfindung um bis zu 1 bis 2 Zehnerdezi-malen niedriger liegt. So wurde beispielsweise ein Gemisch von Ammonphosphat und Kalisalpeter mit 0,05% Kieselsäure mit Schaumstruktur vermischt. Dieses Gemisch wies nach halbjähriger Lagerung noch eine feine, sandähnliche Struktur auf. Das gleiche Salzgemisch mit Zusatz von 2% Kieselgur war unter den gleichen Lagerungsbedingungen zu klumpenförmigen Gebilden zusammengebacken. Natronsalpeter mit Zusatz von 0,06% Kieselsäure mit Schaumstruktur behielt auch nach dreimonatiger Lagerung seine gute Streufähigkeit, während sich ein Zusatz von 4% feinstgemahlenem Quarzmehl als wirkungslos erwies.

#### Ausführungsbeispiele

1. Einem Gemenge von 30 Teilen Ammonphosphat und 70 Teilen Kaliumnitrat wurden 0,03 Teile Kieselsäure mit Schaumstruktur, die aus der Superphosphatherstellung als Abfallprodukt gewonnen wurde, zugesetzt und innig mit der Salzmasse vermischt. Schüttelversuche ergaben, daß aus einer geeigneten Streudose von der so behandelten Mischung in der gleichen Zeiteinheit die sechsfache Menge ausfloß als bei einem Vergleichsversuch mit der gleichen Mischung ohne den Zusatz von Kieselsäure.

2. Einem technischen Ammonsulfat wurde 0,1% Kieselsäure mit Schaumstruktur gemäß Beispiel 1 innig zugemischt; während das unbehandelte Produkt bei der Lagerung zu einer steinartigen Masse erhärtete, war das mit der Schaumkieselsäure behandelte noch nach dreimonatiger Lagerung gut streufähig.

3. Einer Mischung von 60 Teilen Kalksalpeter und 40 Teilen Ammonnitrat wurde noch feuchte (90% Wasser enthaltende) Kieselsäure mit Schaumstruktur in einer Menge von 0,08% zugemischt. Die erhaltene

Mischung wurde nachgetrocknet. Auch nach Lagerung von vier Monaten trat Zusammenbacken nicht ein. Eine gleiche Mischung aus Ammonnitrat und Kalksalpeter mit Zusatz von  
 5 1% poröser Kieselsäure, wie sie durch Zersetzen von Calciumsilicat mit Salzsäure gewonnen wird, war bereits nach 14tägiger Lagerung zu einem festen Konglomerat zusammengebacken, dessen Abbau schwierig  
 10 war.

Kieselsäure mit Schaumstruktur entsteht überall da, wo Siliciumtetrafluorid oder dieses enthaltende Gase mit Wasser oder wäßrigen Salzlösungen zur Umsetzung gebracht werden. Technisch fällt Siliciumtetrafluorid  
 15 an bei der Herstellung von Superphosphat und Phosphorsäure, bei der Herstellung von Flußsäure und kieselsäureenthaltendem Flußspat, wie überhaupt überall dort, wo auf  
 20 fluorhaltige Stoffe bei Gegenwart von Kieselsäure starke Säuren zur Einwirkung gebracht werden.

Die Anwendung vorliegender Erfindung erfolgt hauptsächlich zur Verbesserung der  
 25 Streufähigkeit von Düngesalzen oder Mischdüngern. Gegebenenfalls findet das Verfahren

aber auch mit Vorteil Anwendung bei Einlagerung anderer pulverförmiger oder löslicher Stoffe, wie z. B. Steinsalz, Viehsalz-Futterkalkmischungen und anderer.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Verhinderung des Zusammenbackens von pulverförmigen grobkörnigen Stoffen oder Stoffgemengen, besondere Düngesalzen oder Mischdüngern, durch Beimischung geringer Mengen von fein verteilter Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe bei der durch Umsetzung von Siliciumtetrafluorid oder dieses enthaltenden Gasen mit Wasser oder Salzlösungen gewonnenen Kieselsäure mit Schaumstruktur in Mengen von weniger als 1%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1%, innig vermengt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß die aus den bei der Superphosphatherstellung entweichenden Abgasen gewonnene Kieselsäure mit Schaumstruktur als Zusatzstoff benutzt wird.